6001

Über
α-Isophenylessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt

von

Wilhelm Braren
aus Hamburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Hamburg.
Druck der Verlagsanstalt und Druckerei A.-G. (vorm. J. F. Richter).
1898.

Angenommen von der naturwissenschaftlichen Fakultät am 8. Juni 1898.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0172

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Buchner im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Th. Curtius, Dr. Freiherr von Pechmann und Dr. E. Buchner auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Besonders fühle ich mich Herrn Professor Dr. E. Buchner verpflichtet, welcher mir während meiner ganzen Studienzeit ein reges Interesse entgegenbrachte und mir namentlich bei nachfolgender Arbeit stets seine Unterstützung in reichem Maſse angedeihen ließs.

Theoretischer Teil.

Im Laufe seiner Untersuchung der Diazofettsäureester hat Th. Curtius, zusammen mit E. Buchner, festgestellt, dafs der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse, der Diazoessigester, beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen seinen Stickstoff fast quantitativ abgiebt unter Bildung stickstofffreier Reaktionsprodukte, welche mit der Phenylessigsäure resp. deren Homologen isomer sind.[1]

Die Untersuchung dieser Körper ist vor einigen Jahren von Buchner,[2] im Verein mit W. Kurtz, aufgenommen und auf Veranlassung des Herrn Professor E. Buchner von mir fortgesetzt worden.

Die Reaktion zwischen Diazoessigester und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist besonders deswegen interessant, weil sie zu ungesättigten Verbindungen führt, welche in ihren Eigenschaften den Terpenen ungemein ähnlich sind. Die Analogie mit denselben ist so grofs, dafs man in der Pseudophenylessigsäure, deren Ester beim Erhitzen von Diazoessigester mit Benzol entsteht, vielleicht die erste synthetisch dargestellte Carbonsäure der Terpenreihe erblicken darf, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs Synthesen von Terpenen mit Hülfe jener Reaktion zu bewerkstelligen wären.

Durch Kurtz[3] wurde nachgewiesen, dafs der Pseudophenylessigester, sowie das entsprechende Amid durch eine charakteristische Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure aus-

[1] B. B. XIIX. 2377.
[2] B. B. XXIX. 106.
[3] W. Kurtz, Kieler Inaug.-Diss., Tübingen 1896.

gezeichnet sind und bei der Behandlung mit Alkali eine isomere Säure, die Isophenylessigsäure (später α-Isophenylessigsäure[1] genannt) liefern, welche die Schwefelsäurereaktion nicht mehr besitzt und mit Bromwasserstoff ein gut krystallisierendes, noch ungesättigtes Dihydrobromid giebt, woraus auf die Existenz dreier doppelter oder gleich diesen leicht sprengbarer Kohlenstoffbindungen in der α-Isophenylessigsäure geschlossen wurde. Meine Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen und ferner die Existenz eines Siebenrings in der α-Isophenylessigsäure sehr wahrscheinlich gemacht; schliefslich ist es mir noch gelungen, eine Ueberführung dieser Säure in p-Toluylsäure aufzufinden. Auf welchem zum Teil recht mühsamen Wege diese Resultate erreicht sind, darüber geben die nachfolgenden Zeilen Aufschlufs.

Beim Behandeln des α-Isophenylessigsäuredihydrobromids ($C_8H_{10}Br_2O_2$) mit Natriumamalgam unter Erwärmen auf dem Wasserbad und Kohlensäureeinleiten werden die beiden Bromatome gegen Wasserstoff ausgetauscht. Der entstehende Körper, die ungesättigte Tetrahydro-α-isophenylessigsäure ($C_8H_{12}O_2$), giebt bei weiterer Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung ein gesättigtes, öliges Produkt. Letzteres ist nicht einheitlicher Natur, sondern besteht aus einem öligen, intensiv fettsäureähnlich riechenden und einem geruchlosen, krystallinischen Anteil. Der krystallinische Körper schmilzt bei 125° und gab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{12}O_3$ gut stimmende Zahlen. Wahrscheinlich ist er aus dem Dihydrobromid infolge eines sekundären Prozesses in der Weise entstanden, dafs die Bromatome unter Einflufs des aus dem Amalgam gebildeten Alkalis gegen Hydroxyl ausgetauscht

[1] Zum Unterschied von einer kürzlich durch E. Buchner und F. Lingg (B. B. XXXI. 402) aufgefundenen, isomeren, β-Isophenylessigsäure genannten Verbindung.

werden, sodann innere Anhydridbildung eintritt und das entstehende Produkt bei der Behandlung mit Natrium in Amylalkohol zwei Wasserstoffatome addiert, nach folgenden Gleichungen:

$$C_8H_{10}Br_2O_2 + 2NaOH = C_8H_{12}O_4 + 2NaBr = C_8H_{10}O_3 + 2NaBr + H_2O.$$

$$C_8H_{10}O_3 + H_2 = C_8H_{12}O_3.$$

Ist diese Vermutung richtig, so mufs schon der Tetrahydrosäure der Körper $C_8H_{12}O_3$, resp. $C_8H_{10}O_3$ beigemengt sein. Versuche, in dem Reduktionsprodukt des Dihydrobromids neben der erwarteten noch eine weitere Verbindung nachzuweisen, wurden nicht angestellt; doch deuten die beträchtlichen Verluste, welchen ich bei der Darstellung des Tetrahydro-α-isophenylacetamids begegnete, auf die Anwesenheit eines Nebenproduktes hin.

Die gesättigte, ölige Säure, deren Amid, den Analysenresultaten nach, die Formel $C_8H_{15}NO$ hat, unterscheidet sich von der α-Isophenylessigsäure ($C_8H_8O_2$) durch den Mehrgehalt von sechs Wasserstoffatomen und ist in Anbetracht ihrer Beständigkeit gegen Permanganat als vollkommen hydrierte α-Isophenylessigsäure, Hexahydro-α-isophenylessigsäure $C_8H_{14}O_2$ aufzufassen, entstanden aus dieser Säure durch Auflösung dreier doppelter Kohlenstoffbindungen.

Sie ist, abgesehen von der noch unbekannten Hexahydrophenylessigsäure, isomer mit den hexahydrierten Toluylsäuren,[1] der von Perkin[2] erhaltenen Methylhexamethylencarbonsäure und der Heptamethylencarbonsäure;[3] aufserdem zeigt sie auf-

[1] Markownikoff, Journ. pr. Chem. 49 (2) 64. ff.

[2] Freer, Perkin, Journal of the chemical Society 53. 208.

[3] Dargestellt aus Suberon
Spiegel, Ann. 211. 117.
Buchner und Jacobi, B. B. XXXI. 399.

fallende Ähnlichkeit mit einem von Einhorn und Willstätter[1] durch direkte Reduktion der p-Methylendihydrobenzoësäure erhaltenen, ebenfalls isomeren Körper, den sie für Aethylcyclopentancarbonsäure halten. Eine vergleichende Übersicht über die genannten Verbindungen zeigt folgende Tabelle:

Säuren $C_8H_{14}O_2$	Säure-Schmelzpunkt	Amid-Schmelzpunkt
Hexahydro-o-toluylsäure ..... Markownikoff	50—52°	180—181°
Methylhexamethylencarbonsäure[2] ..... Perkin	Dickes Öl	
Hexahydro-m-toluylsäure ..... Markownikoff	flüssig	155—156°
Hexahydro-p-toluylsäure $\Gamma\alpha$..... Markownikoff	110—111°	220—221°
$\Gamma\beta$..... Einhorn[3]	flüssig	176—178°
Heptamethylencarbonsäure ..... Spiegel, Buchner u. Jacobi	Öl	193—194°
1,4 Aethylcyclopentancarbonsäure .... Einhorn u. Willstätter	flüssig	195°
Hexahydro-α-isophenylessigsäure ..... Buchner u. Braren	Öl	186—188° (nicht scharf)

Wahrscheinlich sind die drei letztgenannten Säuren identisch. Die Schmelzpunktsdifferenz des Hexahydro-α-isophenylacetamids ist nicht sehr ins Gewicht fallend, einmal weil das Amid wohl noch hartnäckig anhaftende Spuren der aus dem krystallinischen Nebenprodukt entstehenden, entsprechenden

[1] Ann. 280. 135.

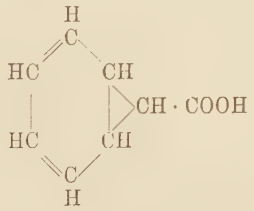
[2] Diese Verbindung ist vermutlich stereo-isomer mit der Hexahydro-o-toluylsäure.

[3] Einhorn und Willstätter, Ann. 280. 156.

Verbindung enthält und nach den Erfahrungen Einhorns[1] u. a. die Schmelzpunkte der Amide hydrierter Benzolcarbonsäuren durch geringe Mengen von Verunreinigungen ganz bedeutend herabgedrückt werden und überhaupt häufig nicht scharf sind. Ferner erhöhte sich der Schmelzpunkt des Hexahydro-α-isophenylacetamids nach jedesmaligem Umkrystallisieren um ein Geringes, nach dreimaligem von 181—183° auf 186—187° und beim Zumischen einer gleichen Menge Heptamethylencarbonamid (Schm.-P. 193—195°, erhalten aus Suberon) zu dem dreimal umkrystallisierten Produkt trat eine weitere Steigerung auf 189—191° ein; es ist somit kaum zweifelhaft, dafs die beiden Amide identisch sind.

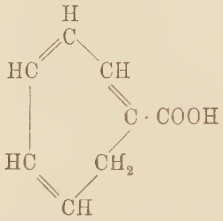
Die Überführung der α-Isophenylessigsäure in die p-Toluylsäure gelang auf folgendem Wege: Beim Erhitzen der Säure mit Bromwasserstoff-Eisessiglösung entsteht die Dibromtetrahydro-p-toluylsäure, welche von Einhorn und Tahara[2] aus der p-Methylendihydrobenzoësäure erhalten und von ihnen durch Kochen mit Natronlauge in p-Toluylsäure verwandelt wurde. Letzteren Übergang habe ich auch bei der von mir erhaltenen Verbindung konstatiert.

Nach den Untersuchungen von Buchner und Kurtz ist die Konstitution der Pseudophenylessigsäure wahrscheinlich die foldende:[3]



[1] Einhorn und Willstätter, Ann. 280. 135.
[2] B. B. XXVI. 331.
[3] Buchner B. B. XXIX. 108; Kurtz, Diss.

Diese Formel, nach welcher die Säure die Carbonsäure eines aus Dihydrobenzol und Trimethylen[1] kombinierten Siebenringes ist, entspricht am besten den beobachteten Reaktionen (Neigung zur Rückbildung des Benzolringes, Entstehung von Terephtalsäure bei der Oxydation[2] etc.) und giebt auch völlig dem sonstigen Verhalten des Diazoessigesters gegen ungesättigte Verbindungen Ausdruck. Ferner spricht für diese Formel die Existenz eines Siebenringes in dem gesättigten Reduktionsprodukt der α-Isophenylessigsäure. Letztere Säure ist wohl als Cycloheptatriencarbonsäure

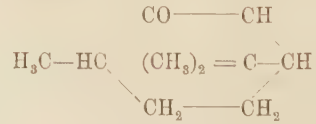


zu bezeichnen (über die Stellungen der doppelten Bindungen kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden).

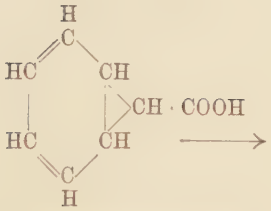
Die beschriebene Überführung der Pseudophenylessigsäure in die Heptamethylencarbonsäure würde durch folgende Formelbilder ausgedrückt werden:

---

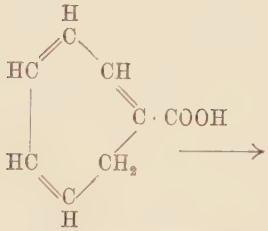
[1] Nach den S. 7 hervorgehobenen Beziehungen der Pseudophenylessigsäure zu den Terpenen ist es erwähnenswert, dafs Baeyer in dem Caron, welches er aus dem Carvon, einem Bestandteil des Kümmelöls, erhielt und das sich in seiner Zusammensetzung von diesem durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ebenfalls einen Trimethylenring annimmt. Die Konstitution des Carons ist nach Baeyer (B. B. XXIX. 3) folgende:



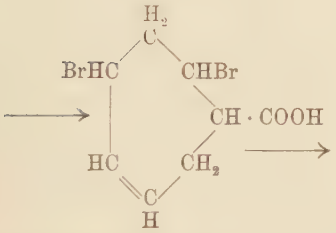
[2] Buchner, B. B. XXIX. 108; Kurtz, Diss.



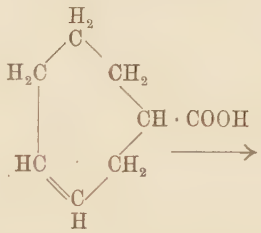
Pseudophenylessigsäure.



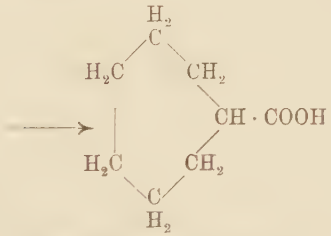
α-Isophenylessigsäure.



α-Isophenylessigsäuredihydrobromid.
(Die Stellung der Bromatome ist noch unbekannt.)



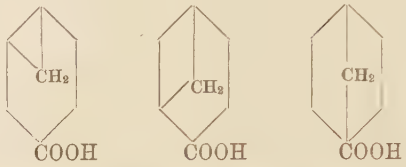
Tetrahydro-α-isophenylessigsäure.



Heptamethylencarbonsäure
(Hexahydro-α-isophenylessigsäure).

Die Entstehung des p-Toluylsäurederivats, welche mit gleicher Leichtigkeit aus der p-Methylendihydrobenzoësäure und aus α-Isophenylessigsäure erfolgt, läfst keine Schlüsse auf die Konstitution der letztgenannten Säure zu; denn erstens kann durch die energische Wirkung des Bromwasserstoffs bei der erhöhten Temperatur eine Umlagerung eingetreten sein; andrerseits ist die Konstitution der p-Methylendihydrobenzoë-

säure noch nicht absolut sicher. Von den versuchsweise für dieselbe aufgestellten Formeln



geben Einhorn und Willstätter,[1] ohne direkte Beweise anzuführen, der letzteren den Vorzug, während die erste sowohl die erwähnte Entstehung der Dibromtetrahydro-p-toluylsäure am besten erklärt, als auch die oben[2] wahrscheinlich gemachte Identität der perhydrierten α-Isophenylessigsäure und p-Methylendihydrobenzoësäure mit der Cycloheptancarbonsäure verlangt.

Kürzlich ist durch E. Buchner und F. Lingg[3] ein weiteres, ebenfalls ungesättigtes Isomeres der Phenylessigsäure bekannt geworden, das aus der Pseudophenylessigsäure beim Erhitzen auf 150° entsteht, während durch Kochen mit Natronlauge α-Isophenylessigsäure gebildet wird. Diese neue Verbindung ist einstweilen β-Isophenylessigsäure benannt. Nebenstehende Tabelle giebt in vergleichender Übersicht die Eigenschaften der Phenylessigsäure und ihrer ungesättigten Isomeren.

Verarbeitet wurden im ganzen 1600 g Diazoessigester; diese lieferten ca. 600 g Pseudophenylessigester (etwa 37 %), zu dessen Darstellung 430 Einschmelzröhren erforderlich waren. Auch im weiteren Verlauf der Arbeit waren die Ausbeuten zum Teil nicht besonders glänzend.

So geben:

100 g Diazoessigester (erhalten aus ca. 220 g Hippursäure),

[1] Ann. 280. 103.
[2] S. 10.
[3] B. B. XXXI. 402.

37 g Pseudophenylessigester,
10 g Pseudophenylacetamid,
9 g α-Isophenylessigsäure,
12 g Dihydrobromid,
5 g rohe Tetrahydrosäure,
4 g rohe Hexahydrosäure, aus welcher etwa 0,4 g des krystallinischen Anteils (rein) und 0,6 g reines Hexahydro-α-isophenylacetamid erhalten wurden.

Besonders der Verlust bei der Reindarstellung der beiden letztgenannten Verbindungen, welcher 75 % des Rohproduktes betrug, war für den Fortgang der Arbeit sehr hinderlich.

	Phenyl-essigsäure	Pseudo-phenyl-essigsäure[1]	α-Iso-phenyl-essigsäure	β-Iso-phenyl-essigsäure[2]	p-Methylen-dihydro-benzoës.
Schmelzpunkt der Säure	76°	ölig	71°	55—56°	33—34°[3]
Schmelzpunkt des Amids	155°	141°	129°	98°	125,5°[4]
Molekulargewicht des Amids	135 (ber.)	130 (gef.)	133 (gef.)	120 (gef.)	
Amid mit konz. Schwefel	keine Färbung	erst rot, dann blaue Färbung	keine Färbung	keine Färbung	
Siedepunkt des Äthylesters	104—107° bei 12 mm	109—110° bei 15 mm		115° bei 15 mm	

[1] Kurtz, Diss.
[2] Buchner und Lingg, B. B. XXXI. 402.
[3] Einhorn und Tahara, B. B. XXVI. 330.
[4] Einhorn und Willstätter, Ann. 280. 123.

Experimenteller Teil.

Bezüglich der Darstellung des Ausgangsmaterials bin ich, abgesehen von einigen nebensächlichen Änderungen, genau der Vorschrift von KURTZ[1] gefolgt. Der Gang ist folgender: Beim Erhitzen von Diazoessigester[2] mit Benzol entsteht der Pseudophenylessigester; eigentümlicherweise erfolgt die Bildung nur in gläsernen Einschmelzröhren, im metallenen Autoclaven spaltet sich, grofsenteils ohne dafs die beiden Körper aufeinander einwirken, Stickstoff ab, und es entsteht Fumarsäureester.[3] Dies Verhalten erschwert natürlich die Gewinnung des Pseudophenylessigesters ungemein. Nach vierwöchentlichem Liegen mit konzentriertem Ammoniak giebt der Ester das entsprechende Amid. Aus demselben resultiert beim Verseifen mit Natronlauge die α-Isophenylessigsäure, welche, in Bromwasserstoff-Eisessig gelöst, nach einigen Tagen das Dihydrobromid liefert.

Um vom Pseudophenylessigsäureäthylester, welcher fast ausschliefslich dargestellt wurde, ein relativ reines Produkt in bestmöglichster Ausbeute zu erhalten, sind die von KURTZ

[1] KURTZ, Diss.

[2] Erhalten aus Hippursäure nach CURTIUS, Journ. prakt. Chem. 38 (2) 396. Einige Versuche, den Diazoessigester nach dem von CURTIUS und JAY (B. B. XXVII. 775) angegebenen und von HANTZSCH (B. B. XXIX. 1680) verbesserten Verfahren aus Chloressigsäure zu gewinnen, gaben keine lohnende Ausbeute.

[3] KURTZ, Diss.

angegebenen Temperaturgrenzen für die Erhitzung des Benzols mit dem Diazoessigester, 130—135°, streng innezuhalten. Unterhalb 130° findet eine Einwirkung nur langsam statt, oberhalb 135° sehr viel schneller unter Erhöhung der Ausbeute an Rohester. Derselbe besteht aber zum grofsen Teil aus einem dem Pseudophenylessigester isomeren Ester[1] und giebt mit Ammoniak nur ein öliges Amidgemenge, aus dem das Pseudophenylacetamid bisher nur schwierig und mit grofsen Verlusten isoliert werden konnte. Die qualitativ und quantitativ bestmöglichste Ausbeute erhält man nach meinen Erfahrungen durch sechszehnstündiges Erhitzen auf eine 130° nur wenig übersteigende Temperatur.

Ein Versuch, aus Diazoessigmethylester nach demselben Verfahren Pseudophenylessigmethylester herzustellen, ergab ein ungünstiges Resultat. Aus 50 g der Diazoverbindung wurden nur 8,7 g Methylester gewonnen, welcher zwar die charakteristische Schwefelsäurereaktion intensiver als der Äthylester gab, jedoch bei der Behandlung mit Ammoniak hauptsächlich β-Isophenylacetamid lieferte, das durch den Schmelzpunkt 96—97° und durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert wurde.

0,0394 g gaben, mit CuO verbrannt:
3,8 cc Stickstoff bei 18° und 735 mm.

	Ber. für C_8H_9NO	Gefunden
N	10,36 %	10,83 %

Den Angaben Kurtzs über die α-Isophenylessigsäure möchte ich noch einige Ergänzungen hinzufügen.

---

[1] Wahrscheinlich dem kürzlich von Buchner und Lingg (B. B. XXXI. 402) isolierten β-Isophenylessigester.

α-Isophenylessigsäure:
$C_7H_7CO_2H$.

Diese Säure wird durch Verseifen des Pseudophenylacetamids als schwach gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 71° erhalten und ist in dieser Form zur weiteren Verarbeitung rein genug. Sie ist schwer in Wasser, sehr leicht in den organischen Lösungsmitteln löslich. Ganz rein wird sie durch Übertreiben mit Wasserdampf und darauffolgende Krystallisation aus Wasser in farblosen, flachen Nadeln erhalten.

0,1984 g gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt:
0,5132 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.

0,2174 g gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt:
0,5624 g CO_2 und 0,1156 g H_2O.

	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gefunden I.	II.
C	70,59%	70,55%	70,55%
H	5,88%	5,88%	5,91%.

Die Titration, welche mit 1/10 n-Kalilauge ausgeführt wurde, bestätigte die einfache Basicität der Säure.

0,2621 g brauchten zur Neutralisation:
19,4 cc 1/10 n.-KOH (ber. 19,25 cc).

0,1240 g brauchten zur Neutralisation:
9,0 cc 1/10 n.-KOH (ber. 9,12 cc).

Das Baryum- und Calciumsalz sind leicht löslich und scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Form langer, schwach gelblicher Nadeln aus.

Das Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalz sind schwerlösliche Niederschläge.

Das Silbersalz ist schwer in Wasser, leichter in konzentrierter Silbernitratlösung löslich und giebt beim vorsichtigen

Erhitzen ein krystallinisches Sublimat. Silberbestimmung, berechnet für $C_8H_7O_2Ag$; 0,2800 g gaben 0,1234 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44,44 %	44,07 %.

Das α-Isophenylacetamid, dargestellt aus dem Chlorid durch Ammoniak, krystallisiert aus Äther in schmalen Tafeln, welche bei 129° schmelzen.

0,1853 g gaben mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt:
0,4847 g CO_2 und 0,1147 g H_2O.

0,1579 g gaben, mit CuO verbrannt:
15,4 cc Stickstoff bei 19° und 725 mm.

	Ber. für C_8H_9NO	Gefunden	
C	71,12 %	71,34 %	
H	6,67 %	6,88 %	
N	10,36 %		10,68 %

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol nach der Gefrierpunkt-Erniedrigungsmethode lieferte folgendes Resultat:
0,1627 g in 17,10 g Phenol setzten den Erstarrungspunkt von 2,1 auf 1,6 herab; Erniedrigung = 0,5°.

Mol.-Gew. ber. für C_8H_9NO	Gefunden
135	133,2

α-Isophenylessigsäuredihydrobromid:
$C_8H_{10}Br_2O_2$.

α-Isophenylessigsäure in der achtfachen Menge Bromwasserstoff Eisessig gelöst, scheidet nach einigen Tagen harte Krusten des Dihydrobromids aus, welches nach Umkrystallisieren aus Äther bei 164° unter geringer Zersetzung schmilzt.

0,3314 g gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt:
0,3920 g CO_2 und 0,1072 g H_2O.

0,3256 g gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt:
0,3877 g CO_2 und 0,0997 g H_2O.

0,1585 g gaben 0,2000 g Bromsilber.

	Ber. für $C_8H_{10}Br_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C.	32,23 %	32,26 %	32,45 %	
H.	3,35 %	3,59 %	3,40 %	
Br.	53,69 %			53,70 %

Um zu konstatieren, wie sich das Dihydrobromid im Vergleich zu der nachfolgend beschriebenen, isomeren Dibromtetrahydro-p-toluylsäure verhielte, wurden 5,5 g mit 200 cc fünfprozentiger Natronlauge drei Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen fiel auf Zusatz von Schwefelsäure ein öliges Produkt aus, das der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Der im Kolben zurückbleibende, nicht flüchtige Anteil, bei weitem die Hauptmenge, bildete ein dickflüssiges, schmieriges Öl, das nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Destillat wurde nach Neutralisation mit Soda und Konzentration durch Schwefelsäure ca. 0,2 g eines Säuregemisches gefällt, das ins Amid übergeführt wurde. Beim Umkrystallisieren desselben aus Äther konnten zwei Fraktionen unterschieden werden. Die erste schmolz bei 120 bis 125 ° und bestand wohl aus unreinem α-Isophenylacetamid (Schmelzpunkt 128 °), die zweite schien dem Schmelzpunkt (96—105 °) nach hauptsächlich β-Isophenylacetamid (Schmelzpunkt 98 °) zu sein.

Reduktion des α-Isophenylessigsäuredihydrobromids.

Zur Reduktion des Dihydrobromids wurde dasselbe in Portionen von 10 g mit 250 cc Wasser 11 bis 14 Stunden

auf dem Wasserbad unter Kohlensäureeinleiten erwärmt und währenddessen in einstündigen Intervallen 62—63 g 2½prozentiges Natriumamalgam eingetragen, bis im ganzen 625 g desselben verbraucht waren. Mit dem entwickelten Wasserstoff ging ein unangenehm riechendes Gas fort, welches in Brom eingeleitet wurde; es entstand eine ölige Additionsverbindung, von der jedoch so wenig erhalten wurde, dafs auf eine genauere Untersuchung verzichtet werden mufste. Das Reduktionsprodukt wurde mit Schwefelsäure angesäuert, sechsmal ausgeäthert, und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat von Bromwasserstoff und Spuren von Äther befreit. Die so erhaltene Tetrahydro-α-isophenylessigsäure stellte sich dar als ein gelbes, dickflüssiges Öl und entfärbte in alkalischer Lösung Permanganat sofort.

Die Darstellung ihres Amids ist mit erheblichen Verlusten verknüpft, so dafs die Vermutung nahe liegt, dafs schon die Tetrahydrosäure ein Gemenge ist. 2 g Säure lieferten nur ca. 0,1 g relativ reines, dreimal aus Äther umkrystallisiertes Amid mit dem noch nicht ganz konstanten Schmelzpunkt 158—160°.

Reduktion der Tetrahydro-α-isophenylessigsäure.

Die Tetrahydrosäure wurde nach der von Baeyer[1] im Jahre 1879 zuerst benutzten sogenannten Natriumalkoholatmethode[2] mit der von Tafel[3] eingeführten Verwendung des Amylalkohols reduziert, indem 36 g Natrium innerhalb 3—4

[1] B. B. XII. 459.

[2] Ausgebildet ist die Methode besonders von Ladenburg, der sie vielfach benutzte und sehr empfahl.

[3] B. B. XX. 250; vergl. Bamberger B. B. XX. 3075.

Stunden in die siedende Lösung von 2 g Säure in 255 g Amylalkohol eingetragen wurde. Die Entfernung des Amylalkohols nach beendigter Reduktion geschah in der Weise, dafs die siedende Lösung in viel Wasser eingegossen, die obere Amylalkoholschicht abgehoben und die untere, wässerige Lösung noch dreimal ausgeäthert wurde. Das Reduktionsprodukt selbst wurde in derselben Weise isoliert wie die Tetrahydrosäure und bildete ein dickflüssiges, gelbes Öl.

Körper $C_8H_{12}O_3$.

Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte schieden sich aus dem öligen Reduktionsprodukt der Tetrahydrosäure Krystalle aus, welche, sobald sie keine Zunahme mehr erfuhren (etwa nach zwanzig Tagen bei Winterkälte), von dem überstehenden Öl durch Abgiessen und mehrmaliges Waschen mit einem Gemisch von 5 Tlen. Äther und 10 Tlen. Ligroin (S. P. 35—45°) befreit wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther schmolz das Produkt, kurz vorher erweichend, bei 125° und war in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig. Der Körper war leicht löslich in Äther und krystallisierte beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in farblosen, schiefwinkeligen Krystallen; schwer löslich in Ligroin und in Wasser, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

0,1300 g gaben mit CuO und $PbCrO_4$ verbr.:
0,2938 g CO_2 und 0,0949 g H_2O

0,1227 g gaben mit CuO und $PbCrO_4$ verbr.:
0,2757 g CO_2 und 0,0879 g H_2O.

Berechn. für $C_8H_{12}O_3$	Gefunden I.	II.
C 61,54%	61,66%	61,28%
H 7,69%	8,11%	7,96%

Hexahydro-α-isophenylacetamid:
$C_8H_{15}NO$.

Das vom krystallinischen Anteil befreite, ölige Reduktionsprodukt zeigte, wie die VON BAEYERsche Probe ergab, noch einen Gehalt an ungesättigten Säuren und wurde deshalb in alkalischer Lösung so lange mit Permanganat behandelt, bis die violette Farbe zehn Minuten lang anhielt. Die wiederum isolierte Säure, welche intensiv an Isobuttersäure erinnernd roch, wurde nicht weiter untersucht, sondern gleich durch Eintropfen der Chlorids, erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, in Ammoniak in das Amid verwandelt. Die Ausbeute ist nicht gut, wahrscheinlich, weil die ölige Säure noch ziemliche Mengen des Körpers $C_8H_{12}O_3$ gelöst enthält.

Das Amid krystallisiert aus heissem Wasser in langen, schmalen Tafeln und schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren nicht scharf bei 187°; mit der gleichen Menge Heptamethylencarbonamid vermischt, ist der Schmelzpunkt 189—191°.

0,1106 g gaben, mit CuO verbrannt:
0,2769 g CO_2 und 0,1063 g H_2O.

0,1150 g gaben, mit CuO verbrannt:
0,2869 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.

0,1489 g gaben, mit CuO verbrannt:
13,5 cc Stickstoff bei 10° und 721 mm.

Berechn. für	Gefunden		
$C_8H_{15}NO$	I.	II.	III.
C 68,09%	68,28%	68,04%	
H 10,64%	10,68%	10,69%	
N 9,93%			10,22%

Dibromtetrahydro-p-toluylsäure [1]

$C_8H_{10}Br_2O_2$.

Dieselbe entsteht bei dreistündigem Erhitzen von α-Isophenylessigsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig im Druckrohr auf 100° und scheidet sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte in harten Krusten aus. Nach Umkrystallisieren aus Äther schmolz das Produkt, den Angaben Einhorns und Taharas entsprechend, bei 153° und gab beim Kochen mit Natronlauge p-Toluylsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt 177° und durch die Analyse identifiziert wurde.

0,1363 g gaben, mit CuO verbrannt:
0,3519 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.

Berechn. für $C_8H_8O_2$	Gefunden
C 70,59 %	70,41 %
H 5,88 %	6,05 %.

[1] Von Einhorn und Tahara (B. B. XXVI 331) als Dihydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure beschrieben.